DES COMBINAISONS
DE L'HYDROGÈNE
AVEC
LES MÉTALLOÏDES.

THÈSE

Soutenue à l'École de Pharmacie de Paris, le 12 décembre 1835,

PAR HECTOR AUBERGIER,

DE CLERMONT-FERRAND (PUY-DE-DÔME),

x chef des Travaux chimiques et toxicologiques de l'école pratique à l'École de Pharmacie de Paris, ex-préparateur du cours de chimie de la manufacture royale des Gobelins, ex-pharmacien interne des hôpitaux, Membre correspondant de l'Académie des Sciences, Belles-Lettres et Arts de Clermont-Ferrand, de la Société de chimie médicale de Paris, etc.



PARIS.
DE L'IMPRIMERIE DE CASIMIR,
RUE DE LA VIEILLE-MONNAIE, N° 12.

1835.

DES COMBINAISONS
DE L'HYDROGÈNE
AVEC
LES MÉTALLOÏDES.

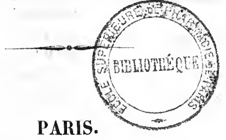
THÈSE

Soutenue à l'École de Pharmacie de Paris, le 12 décembre 1835,

PAR HECTOR AUBERGIER,

DE CLERMONT-FERRAND (PUY-DE-DÔME),

Ex-chef des Travaux chimiques et toxicologiques de l'école pratique à l'École de Pharmacie de Paris, ex-préparateur du cours de chimie de la manufacture royale des Gobelins, ex-pharmacien interne des hôpitaux, Membre correspondant de l'Académie des Sciences, Belles-Lettres et Arts de Clermont-Ferrand, de la Société de chimie médicale de Paris, etc.



PARIS.
DE L'IMPRIMERIE DE CASIMIR,
RUE DE LA VIEILLE-MONNAIE, N° 12.

1835.

PROFESSEURS DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE.

MM. ORFILA.
DUMÉRIL.

PROFESSEURS DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE.

ADMINISTRATEURS :

MM. BOUILLON-LAGRANGE.
PELLETIER.
ROBIQUET.

PROFESSEURS :

Chimie.	MM. BUSSY.
	GAULTIER DE CLAUBRY.
Pharmacie. . . .	LECANU.
	CHEVALLIER.
Histoire Naturelle.	GUIBOURT.
	GUILBERT.
Botanique.	GUIART.
	CLARION.
Physique.	SOUBEIRAN.
Toxicologie. . . .	CAVENTOU.

A LA MÉMOIRE

DE

MA MÈRE BIEN-AIMÉE.

A MON PÈRE,

MON PREMIER MAITRE.

DES COMBINAISONS

DE L'HYDROGÈNE

AVEC

LES MÉTALLOÏDES.



Parmi les corps qui ont le plus spécialement attiré l'attention des chimistes depuis le commencement de ce siècle, on doit compter les combinaisons de l'hydrogène avec les métalloïdes. Datant, pour la science, de la découverte de l'acide hydrosulfurique et de la décomposition de l'ammoniaque, elles ont donné lieu à des théories qui font époque dans son histoire, et par leur importance, et parce qu'elles ont eu pour adversaires et pour défenseurs les chimistes les plus habiles et les plus célèbres. Passer en revue les principaux faits dont se composent nos connaissances sur ce sujet; les classer, et en tirer de nouvelles conséquences, ou plutôt confirmer quelques-unes

de celles qui ont été entrevues : tel est le but de cette thèse.

Lorsqu'on examine les propriétés des combinaisons de l'hydrogène avec les métalloïdes, on est frappé de l'analogie qu'elles semblent présenter avec les oxides métalliques. Comme eux, elles nous offrent des corps acides, indifférens et basiques. Seulement l'oxigène étant le plus électro-négatif de tous les corps que nous connaissons, tandis que l'hydrogène est éminemment électro-positif par rapport aux métalloïdes, les composés des deux classes qui se correspondent par leur composition doivent jouir de propriétés directement opposées. En effet, l'oxigène s'unit à un métal, atome à atome, pour former une base, et l'hydrogène, en s'unissant à un métalloïde, atome à atome, produit un acide. Avec une proportion d'oxigène plus considérable, un oxide métallique devient faiblement électro-positif, souvent même électro-négatif; et une combinaison métalloïdique où l'hydrogène prédomine devient faiblement électro-négative ou bien électro-positive : c'est ce qui a fait dire à M. Dumas « qu'il est naturel d'admettre que l'hydrogène, en se combinant aux corps simples, peut constituer des acides ou des bases selon que les propriétés prédominent ou succombent en face de l'élément antagoniste. »

Nous voyons ainsi un volume d'hydrogène fournir des acides puissans, quand il se combine avec un volume de fluor, de chlore, de brôme, ou d'iode sans condensation ; des acides dont l'énergie semble décroître successivement lorsque, sans changer d'état, il n'absorbe qu'un demi-volume de tellure, de sélénium ou de soufre; enfin un corps éminemment indifférent lorsque la combinaison a lieu avec un demi-volume d'oxigène.

L'oxigène et l'hydrogène, qui, pour les métalloïdes, occupent les deux extrémités de l'échelle, se neutralisent donc si complètement, que le composé qui résulte de leur combinaison ne jouit par lui-même d'aucune propriété; il appartient au premier corps assez puissant pour lui en communiquer une : il deviendra acide vis-à-vis des bases, basique vis-à-vis des acides.

Immédiatement après l'eau viennent se placer les composés d'hydrogène et de carbone; je ne veux parler ici que de ceux qui se présentent à nous dans la nature sous forme d'hydrates bien déterminés dans l'esprit de bois, l'alcool et l'éthal. Nous aurons, dans le cours de cette dissertation, occasion de revenir sur divers hydrogènes carbonés, qui se comportent comme de véritables bases dans diverses circonstances, mais ne peuvent trouver

leur place parmi les composés dont il est ici question.

La combinaison d'hydrogène et de carbone, qui sert de base aux hydrates que je viens de nommer, s'écarte du principe que j'ai développé : car elle présente un exemple d'élémens unis atome à atome pour former une base. Mais cela s'explique facilement, si l'on pense que le carbone a des propriétés peu prononcées ; et que la quantité d'hydrogène qui entre dans l'atome basique est assez considérable pour lui imprimer son cachet.

Il est encore plus digne de remarque que l'éthalène, l'éthérène et le méthylène, formés des mêmes élémens en même proportion, ne diffèrent que par l'état de condensation dans lequel ils se trouvent, état qui influe seul sur leur capacité de saturation.

Enfin, comme si dans ce singulier groupe de corps tout devait être anomalie, ses propriétés basiques ne se manifestent par aucun des caractères qui les décèlent ordinairement, et les sels qu'ils forment échappent aux lois de double décomposition. Ces exceptions, qui s'expliquent jusqu'à un certain point par l'insolubilité dans l'eau et la non-conductibilité pour l'électricité de l'hydrogène carboné et de la plupart de ses combinaisons, ont fourni de graves objections aux chimistes qui se sont refusés et se

refusent encore à admettre le point de vue adopté par MM. Dumas et Boullay fils.

Viennent ensuite les combinaisons de trois volumes d'hydrogène avec un volume d'arsenic, de phosphore, d'azote, qui doivent former et forment en effet des bases puissantes; car si l'analogie seule permet de le prévoir pour l'hydrogène arseniqué, l'expérience a mis le fait hors de doute pour l'hydrogène phosphoré. Quant à l'hydrogène azoté, il est rangé depuis long-temps au nombre des alcalis les plus puissans : son action sur les couleurs végétales n'a jamais permis d'en douter.

Si maintenant nous comparons les rapports des hydracides avec les hydrobases, avec ceux des oxacides avec les oxibases, nous trouverons encore une analogie marquée. Même action sur les couleurs bleues avant la combinaison, même neutralité au papier réactif après. Mais pour qu'il y eût identité parfaite, il faudrait que les hydracides pussent s'unir aux oxibases, les oxacides aux hydrobases, sans que de nouveaux phénomènes vinssent compliquer la réaction; c'est ce qui n'a pas lieu.

Si nous mettons un hydracide en contact avec un oxide, il abandonne au métal son principe électro-négatif, et au lieu d'un sel c'est une nouvelle base qui le forme, tandis que l'oxigène s'unit à l'hydrogène pour former de l'eau.

Telle est du moins la théorie généralement admise aujourd'hui.

Avec les oxacides les hydrobases peuvent former des sels; mais ces sels contiennent toujours un atome d'eau, que l'on ne peut en séparer sans les décomposer, et lorsqu'on met en présence les corps dont il s'agit sans cet intermédiaire indispensable, il y a bien encore combinaison, mais le corps produit n'est plus un sel; il appartient à cette classe si intéressante dont nous devons le premier type, l'oxamide, au génie de M. Dumas.

Il n'est pas sans intérêt de passer en revue les recherches qui ont conduit à établir d'une manière générale les faits que je viens d'esquisser et les conséquences que l'on a cru pouvoir en tirer.

L'analogie qui existe entre la potasse, la soude et l'ammoniaque, les a fait ranger depuis longtemps dans un même groupe, et désigner sous un même nom, celui d'alcali. Ces trois corps avaient même été regardés comme contenant l'azote au nombre de leurs élémens par Lavoisier, ce savant illustre qui mourut victime d'une révolution politique, après avoir été le chef d'une révolution dans la science. Toutefois, on ne voyait généralement que des corps simples dans la potasse et la soude, lorsque Davy montra que ces alcalis sont des combinaisons d'oxi-

gène et de métaux, qu'il parvint à isoler sous l'influence de la pile. Ce chimiste, si justement célèbre, poussa les conséquences de cette découverte jusqu'à regarder l'ammoniaque elle-même comme un oxide, malgré l'analyse de Berthollet. Seulement l'oxigène lui parut uni à un radical composé dans l'alcali volatil, à un radical simple dans les alcalis fixes. MM. Berzélius et Pontin aperçurent ce nouveau radical à l'état d'amalgame dans la décomposition des sels ammoniacaux par la pile, et Davy, ayant obtenu le même corps par l'action directe du potassium dissous dans le mercure, le désigna sous le nom d'ammonium.

L'amalgame d'ammonium fut analysé par MM. Gay-Lussac et Thénard, qui le trouvèrent composé de mercure, d'ammoniaque et d'hydrogène. Cette composition pouvait permettre d'ajouter foi à l'opinion de ces habiles chimistes sur le potassium, qu'ils regardaient comme une combinaison de potasse et d'hydrogène. Mais l'*hypothèse des métaux*, appuyée sur des preuves plus convaincantes, fut bientôt généralement admise, l'ammoniaque exceptée.

Plus tard, Berzélius, cherchant à faire disparaître cette exception, regarda l'azote comme l'oxide d'un radical inconnu qu'il désigna sous le nom de nitricum, ce qui rentrait dans la première idée de Davy. Renonçant ensuite à

cette manière de voir tout hypothétique, il admit, avec M. Ampère, l'existence de l'ammonium comme métal composé d'hydrogène et d'ammoniaque. La théorie *des hydrures* trouvait ainsi une application fort juste.

La composition de l'ammonium, la présence de l'eau dans les oxisels, l'état anhydre des sels produits par les hydracides, semblent indiquer en effet que, dans les différens composés dont il est ici question, l'hydrogène s'unit à l'ammoniaque pour former un métal dont toutes les combinaisons correspondent parfaitement à celles des corps simples auxquels on le compare. L'isomorphisme, qui existe entre quelques sels des métaux alcalins et quelques sels ammoniacaux, vient ajouter aux nombreuses présomptions qui appuient cette séduisante théorie. Un seul composé semblait la contredire, c'est celui que forment l'ammoniaque et l'acide carbonique secs; mais aujourd'hui la difficulté est levée, et nous savons que nous pouvons le considérer comme une amide.

La même question se présentait sous d'autres formes dans l'étude de l'alcool, lorsque MM. Thénard et Boullay père eurent considéré ce corps comme jouant le rôle de base dans les éthers composés, lorsque Saussure eut fait entrevoir sa véritable composition.

M. Gay-Lussac, le premier, a fixé les es-

prits d'une manière exacte sur les rapports qui existent entre l'alcool et l'éther, et a montré qu'on peut les considérer comme deux hydrates d'une même base, l'hydrogène carboné. Mettant à profit la belle analyse de l'éther chlorhydrique de MM. Robiquet et Colin, dont les conséquences avaient pris un caractère de généralité depuis la découverte de l'éther iodhydrique, M. Chevreul donna une nouvelle extension au point de vue indiqué par M. Gay-Lussac, en voyant dans les corps gras de véritables sels neutres, dans les éthers composés des hydracides, des combinaisons salines et anhydres d'hydrogène carboné; dans les éthers, des oxacides et des acides végétaux, des sels hydratés formés d'acides, d'hydrogène carboné et d'eau, dans la liqueur des chimistes hollandais, et l'iodure correspondant des combinaisons analogues aux chlorures métalliques. Ces rapprochemens étaient établis avec tant de logique, qu'Hennell, dans son analyse du sulfovinate de potasse, n'hésita pas à penser que l'hydrogène carboné entre comme base dans ce sel, autorisé d'ailleurs qu'il était à admettre cette opinion par la combinaison directe de ce gaz avec l'acide sulfurique qu'avait cru observer M. Faraday.

Lorsque MM. Dumas et Boullay eurent démontré que les oxacides et les acides végétaux,

mis en contact avec l'alcool, se combinent avec les élémens de l'éther hydratique, deux théories se présentèrent à leur esprit pour l'explication de ce fait. La première consistait à regarder l'éther comme une base salifiable, l'alcool comme un hydrate d'éther, et les éthers composés des acides végétaux ou des oxacides comme ne différant de cet hydrate qu'en ce qu'un volume de vapeur acide remplace un volume de vapeur aqueuse.

Mais ces chimistes préférèrent attribuer le caractère alcalin à l'hydrogène carboné, comme l'avait fait M. Chevreul, parce que cette manière de voir s'accordait mieux avec les faits qu'ils avaient observés, et permettait d'envisager sous un même point de vue tous les composés qui appartiennent à cet ordre.

En effet, la formule rationnelle assignée au corps que M. Dumas nomme aujourd'hui oxaméthane (1) ne pouvait alors se concilier avec aucune autre théorie; elle offrait un exemple d'un sel anhydré formé d'acide oxalique d'ammoniaque et d'hydrogène carboné, sel dans lequel les deux bases présentaient la même

(1) On sait qu'aujourd'hui M. Dumas regarde ce corps comme une combinaison d'oxamide et d'éther oxalique. Il ne peut donc plus être un argument en faveur de la théorie qu'il paraissait appuyer lorsqu'il a été découvert.

capacité de saturation. Cette analogie avec l'ammoniaque devenait encore plus frappante par la comparaison des combinaisons correspondantes.

Les hydracides se combinent avec ce gaz à volumes égaux, et forment des sels anhydres.

La combinaison a lieu également à volumes égaux, et produit aussi des sels anhydres avec l'hydrogène carboné.

Un atome d'acide est saturé par quatre volumes d'ammoniaque, et le sel retient toujours un atome d'eau qu'il ne peut perdre sans se décomposer.

Les éthers des oxacides sont formés de quatre volumes d'hydrogène carboné, d'un atome d'acide et d'un atome d'eau; et cette relation s'observe aussi bien dans les sels doubles, comme les sulfovinates, que dans les sels neutres.

La propriété de saturer les acides, attribuée d'une manière si positive à l'hydrogène carboné, corps qui ne jouit d'aucun des caractères qui distinguent ordinairement les bases, devait soulever une vive opposition. MM. Berzélius, Robiquet, combattirent l'opinion soutenue par MM. Dumas et Boullay fils. On s'appuyait, ponr la repousser, sur la neutralité complète du gaz au papier réactif, sur l'impossibilité de démontrer dans les éthers la présence

des acides qui les ont formés, par les réactifs à l'aide desquels on les reconnaît ordinairement, enfin, sur la difficulté que l'on éprouve à opérer la combinaison de deux corps auxquels on attribue cependant des affinités si puissantes, qu'une fois réunis, ils résistent plus qu'aucun autre sel aux actions qui tendraient à les séparer.

M. Berzélius reproche en outre à cette théorie de conduire à regarder les combinaisons sous un point de vue uniforme et borné; il me semble que ce devrait être plutôt un motif pour l'admettre que pour la repousser. La chimie n'est une science que parce qu'elle se compose de faits qui se rattachent les uns aux autres : c'est cette absence de liaison de ce genre qui avait fait penser à l'illustre chimiste de Stockholm que la chimie organique ne pourrait pas se prêter aux règles des proportions définies, tandis que nous voyons se réaliser tous les jours l'opinion contraire de M. Chevreul, qui a avancé qu'à mesure que les corps seraient mieux connus, ils viendraient se grouper sous cet ordre de loi.

Le plus grand nombre des objections que nous venons de rapporter a perdu beaucoup d'importance depuis qu'elles ont été faites. Ainsi, on sait aujourd'hui que dans un grand nombre de circonstances les éthers composés se comportent comme les sels minéraux; les sulfo-

vinates distillés avec des cyanures, des sulfures, ont produit de nouveaux éthers et des sulfates. La réaction est encore plus tranchée avec le sulfate de méthylène et un grand nombre de sels. Ce sont là assurément des phénomènes de double décomposition : ils n'ont lieu, il est vrai, que sous l'influence de la chaleur, comme la décomposition du sel ammoniaque par le carbonate de chaux ; mais enfin ils ont lieu, et cela en suivant les lois si bien précisées par Berthollet : la réaction qui s'établit est la conséquence de la fixité de l'un des sels et de la volatilité de l'autre.

Si l'hydrogène carboné n'a aucune action sur les couleurs végétales, l'absence de ce caractère s'explique assez bien par les circonstances dans lesquelles il est nécessaire de se placer pour obtenir ses combinaisons, combinaisons dont la stabilité et la neutralité attestent d'ailleurs des propriétés basiques fort énergiques.

M. Berzélius, adoptant d'abord des formules indiquées par MM. Dumas et Boullay, comme moyen ingénieux de retenir la composition des corps, proposa, afin de les rendre plus simples, de désigner sous le nom d'éthérine la combinaison $C^8 H^8$, et de la représenter par la lettre E.

Conduit ensuite à admettre complètement que les éthers composés sont de véritables sels neutres, les sulfovinates et les phosphovinates

des sels doubles, le chimiste suédois assigna à l'alcool et à l'éther une composition en harmonie avec les idées qu'il avait émises sur la disposition des atomes dans la nature organique.

Il considéra donc ces deux corps comme des oxides à radical composé, et les représenta l'un par $C^8\ H^6 + O$, l'autre par $C^8\ H^{10} + O$; $C^2\ H^3$ était le radical de l'alcool, $C^2\ H^5$ celui de l'éther. L'esprit de bois, qui, d'après l'analyse de Liébig, pouvait être représenté par $C^2\ H^5 + O$, devenait un sous-oxide du radical; mais comme cette analyse n'est pas exacte, l'analogie indiquée cesse d'exister.

Les vues que nous venons de rapporter sur la composition de l'alcool comme oxide, reposaient principalement sur les analyses des phosphovinates et des sulfovinates; elles n'ont plus aucun fondement, maintenant que l'on ne saurait admettre que les élémens de ce corps entrent dans ces sels sous une forme qui lui serait propre. Les objections se présenteraient d'ailleurs en foule contre cette manière de voir, et, pour ne citer qu'une de celles faites par Liébig, comment admettre qu'un acide aussi faible que l'acide acétique puisse décomposer un oxide, puisse forcer une partie de ses élémens à se séparer à l'état d'eau, si cette eau n'était pas déjà formée?

Liébig, en adoptant du reste l'opinion de

Berzélius sur la composition de l'éther, regarde l'alcool comme un hydrate de l'oxide du radical C^8 H^{10}, qu'il désigne sous le nom d'éthyle. Cette théorie, qui rappelle tout-à-fait celle que MM. Dumas et Boullay ont rejetée, a l'avantage de se rattacher aux considérations dont les sels ammoniacaux ont été l'objet, et de rendre par conséquent plus évidente encore la comparaison que les chimistes français avaient établie entre ces sels et les éthers. Aussi doit-elle suivre la fortune de la théorie de l'ammonium, et doit-on repousser ou admettre l'une et l'autre en même temps, comme M. Dumas l'a dit lui-même avec impartialité.

D'un autre côté, M. Dumas a apporté de nouveaux faits en faveur de la théorie des hydrates.

Dans le composé désigné par Liébig sous le nom de chloral, parce qu'il est le résultat de l'action du chlore sur l'alcool, les trois quarts de l'hydrogène qui paraissent combinés au carbone sont remplacés par du chlore. Tout l'hydrogène que l'on peut considérer comme existant à l'état d'eau disparaît sans remplacement. Rien de plus élégant et de plus ingénieux qu'une pareille démonstration (1).

---

(1) Lorsqu'on suit pas à pas cette réaction, on conçoit facilement que l'eau, qui joue dans la combinaison le rôle

L'action des acides sur l'esprit de bois, étudiée par MM. Dumas et Péligot, a fait connaître l'existence d'un nouvel hydrogène carboné

---

de principe électro-négatif, soit immédiatement remplacée par l'oxigène au moment où son hydrogène est entraîné par le chlore. Jusqu'ici la manière de voir de M. Dumas est rigoureusement d'accord avec les faits.

Mais l'oxide d'hydrogène carboné, que nous avons vu se produire, a la même composition que l'éther acétique; et on sait, en effet, que les premiers produits de l'action du chlore sur l'alcool contiennent des proportions assez considérables de cet éther. Cette réaction a, d'ailleurs, été mise hors de doute par une expérience directe.

Si l'on admet que cette production d'éther acétique sert de transition à la formation du chloral, il faut avouer que ce corps se trouve en opposition directe avec la loi qu'il a servi à établir; car pour qu'il fût d'accord avec cette loi, il faudrait que l'atome d'eau qui existe dans l'éther acétique perdît son hydrogène sans remplacement, comme cela a lieu pour le sucre dans la transformation en acide oxalique.

Au reste, je ne présente pas cette objection comme méritant une attention sérieuse; car M. Dumas y a répondu d'avance en n'admettant pas que la production d'éther acétique précède nécessairement celle du chloral.

Je ferai observer ici seulement que cette formation d'éther acétique, par l'action du chlore sur l'alcool, ainsi que la réaction que présente la liqueur des chimistes hollandais en contact avec l'eau, me semblent présenter des objections puissantes en faveur de l'opinion soutenue par M. Robiquet. Ce sont des faits auxquels j'avoue qu'il me paraît difficile de répondre d'une manière satisfaisante.

formé des mêmes élémens que le gaz oléfiant, et ne présentant avec lui de différence que dans l'état de condensation, qui est moitié moins grand, et dans la capacité de saturation, qui varie dans le même rapport. Cet hydrogène carboné, qui a été désigné sous le nom de méthylène (1), se combine avec l'eau en deux proportions, et fournit ainsi un nouvel argument en faveur des considérations qui conduisent à regarder l'alcool et l'éther comme des combinaisons d'eau et d'éthérène. Enfin, l'action de l'acide phosphorique sur l'éthal a prouvé que, dans ce composé, l'oxigène et l'hydrogène peuvent être regardés également comme existant à l'état d'eau, ainsi que l'avait pensé M. Chevreul, dont les recherches si admirablement exactes permettaient de prévoir d'avance la constitution de l'éthalène.

On pourrait encore citer la glycérine, car on sait qu'elle peut aussi être regardée comme un hydrate d'un hydrogène carboné particulier. M. Pelouze, qui s'occupe de l'action des acides sur ce corps, nous dira sans doute bientôt, avec cette précision qui caractérise tous ses beaux travaux, si l'on doit admettre la composition que lui a assignée M. Chevreul, ou celle

(1) On sait que M. Dumas désigne les combinaisons d'hydrogène et de carbone par la terminaison *ène*.

qu'indiquent les expériences intéressantes de M. Lecanu.

Quoi qu'il en soit, il faut avouer avec M. Dumas que dans l'état où se trouve actuellement la question, de quelque parti que l'on se range, des objections assez puissantes se présentent.

Considère-t-on l'éther et l'hydrate d'ammoniaque comme des oxides? alors on est arrêté par l'action du chlore sur l'alcool. Les nouveaux hydrates d'hydrogène carboné viennent encore rendre ce point de vue moins admissible en compliquant la question.

D'un autre côté, si on attribue les propriétés basiques à l'ammoniaque et à l'hydrogène carboné, si l'on considère ces corps comme saturant de la même manière les oxacides et les hydracides, on est réduit à admettre comme un fait inexplicable la présence de l'eau dans les combinaisons salines formées avec les uns, son absence dans celles produites avec les autres. L'isomorphisme de quelques sels ammoniacaux et de quelques sels des métaux alcalins nous présentent de nouvelles difficultés. Le sel ammoniac et ses analogues sont encore des problèmes dans la théorie des chlorures, surtout lorsqu'ils entrent dans des combinaisons doubles. Et, sous ce rapport, le mercaptan de Zeize doit nous donner beaucoup à penser.

La composition de ce corps singulier, la ma-

nière dont il se comporte avec les oxides, les faits analogues dont se compose l'histoire des sels ammoniacaux, semblent nous faire entrevoir comme un fait général que les hydracides, en s'unissant aux hydrobases, donnent naissance à de nouvelles bases.

Si aucune des théories proposées ne répond à toutes les objections, il faut nécessairement en conclure, avec M. Robiquet, qu'une partie du voile qui nous cache le mystère de ces combinaisons reste à soulever. Cependant, comme chacune d'elles résout une partie de la question, peut-être sont-elles destinées toutes les deux à l'éclaircir complètement.

Lorsqu'on considère attentivement et sans prévention les efforts que l'on fait pour assimiler l'éther et l'hydrate d'ammoniaque aux oxides métalliques, on est frappé de cette tendance à déduire le mode de combinaison de corps que nous connaissons de celui de corps que nous ne connaissons pas. C'est procéder de l'inconnu au connu. On suit ordinairement une marche contraire.

Au lieu de faire de l'éther et de l'ammoniaque hydratée des oxides, n'est-il pas plus juste de les regarder comme des combinaisons dans lesquelles l'eau entre sous la forme qui lui est propre en venant apporter aux hydrobases, auxquelles elle est combinée, la propriété de

s'unir aux oxacides pour former des sels; tandis que les hydrogènes, carboné, phosphoré, azoté, présentent le même résultat par leur réunion directe avec les hydracides. Si nous voulons expliquer les rapports qui existent avec les oxides métalliques, pourquoi ne les considèrerions-nous pas eux-mêmes comme des hydrates? pourquoi n'admettrions-nous pas que la potasse, par exemple, est l'hydrate d'un radical analogue à l'ammoniaque, si ce n'est l'ammoniaque elle-même dans un état différent de condensation? Comme cet état établit seul une distinction entre le méthylène, l'éthérène et l'éthalène, ne nous est-il pas permis de penser que les métaux ne diffèrent entre eux que par de semblables modifications.

Le potassium deviendrait alors un hydrure analogue à l'ammonium (1), et la découverte de l'éthyle, dont l'existence est probable, avancerait fort peu la question.

En adoptant ce nouveau point de vue, tous les phénomènes s'expliquent facilement. La théorie des chlorures devient surtout d'une grande simplicité, du moment que nous ne voyons plus dans les oxides que des hydrates dont l'eau est remplacée par un hydracide, de même que les hydracides les plus faibles sont à leur tour dé-

(1) Cette manière de voir n'a pas échappé à Davy qui y voyait même un retour vers la théorie de Stahl.

placés par les plus forts. Les combinaisons des hydracides avec l'ammoniaque, loin d'être des anomalies, des faits inexplicables, doivent servir au contraire de type à cette classe de composés; et l'alcool acquiert de nouveaux rapports avec les bases inorganiques : car, comme lui, l'hydrate de potasse perd la moitié de son eau en présence des oxacides, et la perd tout entière en présence des hydracides.

Il est un grand nombre de faits fournis surtout par les belles recherches physico-chimiques de MM. Gay-Lussac et Thénard, par les mémoires de Davy, que je pourrai présenter à l'appui de l'hypothèse que je soutiens ici. Je pourrais également mettre à contribution les observations de M. Dumas sur l'isomérie; mais j'éviterai d'entrer plus avant dans une pareille discussion : car je ne me dissimule pas qu'une théorie sur un sujet aussi important ne mérite de confiance qu'autant qu'elle est appuyée sur des faits décisifs, et qu'il n'est permis de l'aborder avec les armes seules du raisonnement qu'aux chimistes célèbres qui agitent entre eux cette grande question. Aussi me serais-je bien gardé de la traiter ailleurs que dans une thèse; et même si j'exprime ici ma manière de voir, c'est que je n'y vois que le développement d'une opinion de Davy, qu'une interprétation d'une grande pensée d'Ampère et de Berzélius,

qu'une variante de l'opinion que M. Dumas a puisée dans les faits remarquables dont il a enrichi l'histoire des combinaisons de l'hydrogène carboné.

Il est un certain nombre de combinaisons d'hydrogène et de carbone que l'on est parvenu à unir aux hydracides, sans pouvoir atteindre le même but avec les oxacides : telles sont les huiles essentielles de citron, de térébenthine. Cette différence ne pouvait être expliquée d'une manière satisfaisante, lorsqu'on regardait l'hydrogène carboné comme susceptible de jouer le rôle de base à l'égard des uns et des autres. Dans la théorie que j'ai développée, on conçoit parfaitement la formation des camphres artificiels, et l'on conçoit parfaitement aussi que les oxisels ne peuvent se produire dans les mêmes circonstances. Il est probable, pour ne pas dire presque certain, qu'on en obtiendrait avec les cristaux que MM. Dumas et Peligot ont trouvés dans l'essence de térébenthine et quelques autres huiles volatiles, cristaux qu'ils ont reconnu être un hydrate de $C^8 H^{10}$.

Toutefois les oxacides, surtout lorsqu'ils sont anhydres, peuvent s'unir directement aux hydrobases en donnant naissance à de l'eau et à des corps remarquables que l'on connaît sous le nom d'amides. Lorsque la réaction

a lieu entre deux atomes d'acide et un atome de base, le composé formé jouit de réactions acides, comme cela a lieu pour l'acide beuzo-sulfurique, pour l'acide sulfonaphtalique, qui probablement doit trouver sa place ici; enfin, pour l'acidesulféthériquede Magnus, qui, selon Liébig, doit naissance à une réaction analogue: on sait d'ailleurs qu'il a été obtenu en faisant passer de l'hydrogène carboné sur l'acide sulfurique anhydre, ce qui est une preuve convaincante. Lorsque la réaction a lieu atome à atome, alors la combinaison est neutre comme l'oxamide, quelquefois alcaline comme l'urée.

Tantôt ces combinaisons sont anhydres, ainsi que les deux substances que je viens de citer; tantôt aussi on ne les connaît qu'à l'état d'hydrates, comme l'asparamide, la sulfamide: telle est du moins la manière dont M. Dumas envisage la composition des corps formés par l'union d'un acide anhydre et d'ammoniaque sèche, lorsqu'on ne parvient pas à séparer de l'eau. Ce qui me paraît fort juste.

Il ne l'est peut-être pas autant de regarder la combinaison hydrogénée qui existe dans les amides comme électro-négative, par rapport à l'élément opposé. Il est vrai que c'est une manière ingénieuse de les rapprocher des chlorures, qui paraît appuyée par ce principe: que dans toute combinaison susceptible de dé-

composer l'eau, le corps électro-négatif s'empare de l'hydrogène, et le corps électro-positif de l'oxigène. Mais cette loi est-elle applicable aux combinaisons binaires? et ne trouverions-nous pas ici un exemple du contraire?

En effet, l'hypothèse de M. Dumas nous conduirait à admettre que l'oxigène et le carbone forment un composé moins électro-négatif que celui que produisent l'azote et l'hydrogène; ce qui n'est pas probable: que le soufre et l'oxigène, les deux corps les plus électro-négatifs que nous connaissions, peuvent devenir électro-positifs vis-à-vis du corps dans lequel cette propriété est caractéristique; ce qui me paraît impossible.

Nous ne connaissons pas d'amide d'hydrogène carboné parfaitement neutre (1) que nous puissions produire à volonté. Mais la nature nous offre des composés qui en sont peut-être de nombreux exemples; car si nous adoptons pour la composition des corps gras celle des théories vers laquelle semble pencher M. Chevreul, ils représenteraient des combinaisons d'acide anhydre et d'hydrogène carboné. C'est cette idée que nous traduisons aujourd'hui dans une nouvelle langue. S'il en était ainsi, il est facile

(1) Voir la note A.

de prévoir que les composés que l'on entrevoit la possibilité de produire en mettant en contact des sulfoglycérates ou des sulféthalates avec des margarates, des stéarates, différeraient aussi sensiblement de la cétine et de la stéarine, que l'asparamide de l'aspartate d'ammoniaque.

L'hydrogène phosphoré paraît susceptible de produire une amide, quand on le met en présence de l'acide sulfurique anhydre; mais cette combinaison a été plutôt aperçue qu'étudiée. Quant à l'hydrogène arseniqué, on ne connaît de lui aucune combinaison analogue; mais il est probable qu'on pourrait en produire. Dans ce cas, on aurait isolé à l'avance le radical de ce composé; car on sait que M. Soubeiran, dans son intéressant travail sur les combinaisons de l'arsenic et de l'hydrogène, a fait bien connaître un composé que l'on peut considérer comme tel d'après la composition qu'il lui a assignée.

Enfin les amides paraissent susceptibles de s'unir entre elles et de former ainsi des combinaisons doubles; ainsi peuvent être considérés les corps désignés par M. Dumas sous les noms d'oxaméthane, d'uréthane : ce qui me semble plus juste que de les regarder comme des composés d'amides et d'éthers d'oxacide, deux corps qui n'ont aucune relation. Dans le cas dont il est ici question, la réunion aurait lieu entre hydrates.

L'oxaméthane me paraîtrait donc devoir être représentée par la formule suivante, que l'on appliquerait à ses congénères.

$$\left.\begin{array}{l} C^2\,O^2\,H^4\,Az^2 + H^2\,O \\ C^2\,O^2\,H^6\,C^8 + H^2\,O \end{array}\right\}$$

Pour résumer la discussion des faits qui ont été examinés dans cette thèse, je dirai que s'il est rationnel de rapprocher les hydrobases des combinaisons métalliques, il ne l'est nullement de les considérer comme se transformant en oxides dans leurs oxisels, tandis qu'on devrait peut-être considérer les oxides comme les hydrates.

S'il est juste de regarder les hydrobases comme jouant le rôle de base vis-à-vis des hydracides, il ne l'est nullement de vouloir leur attribuer cette propriété vis-à-vis des oxacides. Leurs hydrates seuls en jouissent, seuls peuvent se combiner avec eux. C'est un fait dont nous trouvons la preuve dans les nombreux travaux de M. Dumas.

On doit par conséquent se trouver conduit tout naturellement à établir trois grandes classes de sels.

Les combinaisons des hydracides avec les hydrobases doivent servir de type à la première, dans laquelle viennent se ranger toutes les com-

binaisons des métaux que l'on nomme aujourd'hui binaires. Une partie de ces combinaisons compose le groupe que Berzélius nomme sels haloïdes (1).

Il est bien digne de remarque que ces composés forment des bases d'autant plus énergiques que l'hydracide est plus faible.

Dans la seconde classe se trouveraient tous les sels formés par l'union des corps de la première avec des acides. Mais pour qu'ils se forment inévitablement, il faut que le corps simple électro-négatif soit commun aux deux composés en présence. C'est pour cela que les hydrobases ne s'unissent aux oxacides qu'après s'être combinées avec l'eau qui joue, dans ce cas, à leur égard le rôle d'un hydracide dont l'élément électro-négatif est l'oxigène. Ainsi un oxacide se combinera inévitablement avec un oxide, un chloride avec un chlorure.

La combinaison pourra encore avoir lieu, le corps électro-négatif n'étant pas commun ; mais alors il faut que l'acide ait des affinités moins énergiques que celui qui sature le radi-

(1) La définition que Berzélius donne de ses sels haloïdes n'a pas satisfait un grand nombre de chimistes, et il faut avouer qu'elle n'était pas de nature à faire admettre ses idées sur cette classe de composés. Elles me paraissent mieux établies dans la théorie que je propose.

cal. Ainsi l'acide hydrochlorique ne se combinera certainement pas avec un sulfure ; mais l'acide hydrosulfurique pourra se combiner avec un chlorure. L'acide chromique pourra se combiner avec un chlorure ; il n'en sera pas de même de l'acide sulfurique.

Enfin la troisième classe contiendrait ce que nous nommons aujourd'hui les sels doubles, c'est-à-dire les combinaisons des composés de la seconde classe, les uns avec les autres.

NOTE A.

Il est une combinaison que Sérullas a fait connaître sous le nom de sulfate neutre d'hydrogène carboné, et qu'il a regardée comme formée d'acide sulfurique et d'hydrogène carboné anhydre et de véritable éther sulfurique. Ce serait donc aujourd'hui pour nous une amide hydratée unie à un éther composé à base d'oxacide, et par conséquent une véritable exception; mais cette exception n'existe pas. Qu'il me suffise de dire que le produit de la distillation des sulfovinates et celui du résidu d'éther n'ont pas la même composition: l'un est l'éther sulfurique, l'autre un mélange dont je n'ai pas achevé l'étude. Aussi ne rapporterai-je pas ici mes expériences à ce sujet; seulement j'entrerai dans quelques détails sur la distillation du sulfovinate de chaux, qui présente un fait décisif pour la théorie de l'éthérification.

Lorsqu'on veut obtenir l'huile douce avec le sulfovinate de chaux, il faut, avant de le soumettre à la distillation, le dessécher complètement. On ne doit pas craindre de le décomposer; car, ainsi que l'a publié récemment

M. Liébig, il est beaucoup plus stable qu'on ne le pense généralement.

Lorsqu'on emploie le sel avec son eau de cristallisation, sans avoir recours à la précaution indiquée, on obtient une grande quantité d'éther dont l'odeur agréable indique l'absence de l'huile douce. Cette expérience me paraît de nature à décider entièrement la question si débattue de l'éthérification.

Il ne me paraît pas étranger au sujet de cette thèse d'en rappeler l'histoire en quelques mots, afin d'établir d'une manière précise la théorie que je crois devoir être préférée à l'avenir.

L'action de l'acide sulfurique sur l'alcool a occupé les chimistes de toutes les époques. Les théories dont elle a été l'objet avant l'établissement de la chimie pneumatique, plus ou moins ingénieuses pour le temps où elles furent proposées, ne nous présentent aujourd'hui, pour la plupart, aucun intérêt. Une seule mérite d'être rapportée, et elle est d'autant plus remarquable, qu'après une révolution complète opérée dans la science et un siècle de discussions, elle se trouve encore être l'expression fidèle des faits : Macquer regardait l'éther comme de l'alcool auquel l'acide sulfurique avait enlevé son *eau principe*.

Lorsque Fourcroy et Vauquelin s'occupèrent de l'éthérification, la théorie de Macquer était

oubliée depuis long-temps. On adoptait généralement à cette époque celle de Pelletier père, qui considérait l'éther comme de l'alcool oxigéné aux dépens de l'acide sulfurique. Ce fut pour défendre cette manière de voir et répondre à l'objection de Fourcroy et de Vauquelin, qui avaient vu se former de l'éther avant qu'il ne se dégageât de l'acide sulfureux, que Dabit fut conduit à chercher un acide plus oxigéné que l'acide sulfureux, moins oxigéné que l'acide sulfurique: il trouva en effet un nouvel acide que Sertuerner a nommé depuis sulfovinique, acide dont la composition n'a été bien établie que dans ces derniers temps.

Au reste, la théorie de Pelletier n'était autre que celle de Scheele mise en harmonie avec le langage de l'époque. Il est vrai que la réaction s'opérait dans un ordre inverse, d'après le chimiste suédois; aussi quelques pneumatistes, traduisant sa pensée plus rigoureusement que Pelletier, voyaient-ils dans l'éther de l'alcool déshydrogéné; Scheele disait déphlogistiqué.

Fourcroy et Vauquelin, lorsqu'ils s'occupèrent de l'éthérification, venaient d'étudier l'action de l'acide sulfurique sur les matières végétales, et ils les avaient vues sous cette influence se charbonner et donner naissance à de l'eau. Ils arrivèrent aux mêmes conséquences pour l'alcool, conséquences qui parais-

saient découler des faits qu'ils observèrent. Le dépôt de carbone leur parut être proportionnellement plus grand que la proportion d'oxigène et d'hydrogène qui se séparent à l'état d'eau, et ils en conclurent que l'éther est de l'alcool moins du carbone, ou de l'alcool plus de l'eau.

Les analyses de Saussure firent apercevoir le côté faible de cette manière d'envisager l'éthérification, et les observations de M. Gay-Lussac ne laissant plus aucun doute sur les conclusions que l'on devait en tirer, on dut penser que l'acide sulfurique se borne à enlever un demi-volume d'eau à l'alcool; Boullay père, en prouvant que l'on peut préparer de l'éther sans que du carbone se dépose, confirma la justesse de la modification apportée à la théorie de Fourcroy et Vauquelin.

C'est à peu près à cette époque que le même chimiste fit voir, dans un travail fort important, que les acides phosphorique et arsenique ont sur l'alcool la même action que l'acide sulfurique.

Du moment où l'acide sulfovinique fut découvert jusqu'aux travaux d'Hennell et de Sérullas, le point de vue sous lequel il fut envisagé ne servit qu'à compliquer les diverses explications qui furent données de l'éthérification, en ayant égard à son existence. Mais lorsque la composi-

tion de cet acide fut mieux établie, que la présence de l'acide sulfurique y fut constatée, que l'on y put y admettre les élémens de l'alcool ou de l'éther, il dut surgir des théories, se rapprochant davantage de la vérité.

Il parut d'abord important de démontrer que l'acide sulfovinique contribue à la production de l'éther. Hennell ayant vu que dans un mélange d'acide sulfurique et d'alcool, un tiers de l'acide environ reste libre, mais qu'il reparaît ensuite en proportion d'autant plus forte que l'éthérification approche davantage de son terme, trouva dans ce fait une preuve évidente de l'importance du rôle que le composé sulfovinique joue dans cette opération. La formation d'une petite quantité d'éther par la distillation du sulfovinate de potasse mélangé d'une proportion d'acide suffisante pour s'emparer de toute la base, fournit une nouvelle démonstration qui servait de contrôle à la première en la confirmant.

Quant à l'acide qui reste libre dans le mélange, il n'est pas permis de supposer qu'il agisse directement sur l'alcool pour le transformer en éther; car à la température à laquelle la réaction devrait avoir lieu, il a plus de tendance à perdre l'eau qu'il contient qu'à en prendre à l'alcool. Les faits que je vais exposer ne laissent aucun doute à ce sujet.

Choisissons d'abord la théorie qui mérite d'être adoptée, parmi celles qui ont été proposées pour expliquer la décomposition de l'acide sulfovinique et ses résultats ; car il me semble qu'il ne peut être maintenant donné aucune solution satisfaisante de ce problème, sans faire jouer à ce composé un rôle important.

Lorsque d'après les analyses de MM. Liébig et Vohler, Magnus, Pelouze, l'acide pouvait être regardé comme saturé par de l'alcool dans les sulfovinates et les phosphovinates, on avait admis que ce corps n'est décomposé et ne perd une portion de son eau qu'au moment même de la production de l'éther. Cette théorie doit être rejetée aujourd'hui que nous savons que, dans ces sels, c'est l'éther seul qui joue le rôle de base.

L'hydrogène carboné n'existant pas non plus comme tel dans le composé sulfovinique, l'opinion d'Hennell qui voyait dans l'éthérification un résultat de sa combinaison avec l'alcool libre, dans le mélange au moment où il se sépare lui-même de l'acide sulfurique, doit être également repoussée. Hennell a trouvé lui-même un fait qui présente une grave objection contre sa théorie; car il a obtenu de l'éther en distillant le sulfovinate de potasse, mélangé d'une proportion d'acide suffisante pour s'emparer de la base. Là il n'y avait pas

d'alcool libre. Il est vrai qu'il eût pu répondre qu'alors l'hydrogène carboné s'empare directement d'une proportion d'eau ; mais comment admettre que ce corps puisse enlever de l'eau en présence d'un acide sulfurique concentré ? La production d'éther que j'ai observée en distillant du sulfovinate de potasse cristallisé, vient à l'appui de l'expérience d'Hennell que je viens de citer, et donne un nouveau poids à l'objection qu'elle présente.

Reste maintenant la manière de voir de Sérullas que de nouvelles observations avaient fait abandonner, et qui nous paraît seule pouvoir s'accorder avec tous les faits observés jusqu'ici.

J'admettrai donc que l'acide sulfovinique se décompose en acide sulfurique et en éther ; par conséquent l'éthérification n'est pas un résultat direct (1) de l'avidité de l'acide sulfurique pour l'eau, mais bien de son affinité pour l'éther à une certaine température, et de l'instabilité du

---

(1) Je dis directe, parce que l'avidité de l'acide sulfurique pour l'eau influe réellement sur une des phases de l'opération ; car, au moment du mélange et de la formation de l'acide sulfovinique, on ne saurait nier que cette propriété contribue au départ des élémens de l'alcool en eau et en éther, surtout si l'on remarque que la limite à laquelle vient s'arrêter cette réaction est précisément celle où l'acide

composé formé à une température plus élevée.

Quant à la théorie de la décomposition par contact professée par M. Misterlitch, nous allons voir qu'elle ne ressort pas aussi évidente que l'a pensé ce célèbre chimiste, des phénomènes de l'éthérification tels qu'il les a exposés, tels que les a décrits M. Liebig.

Si l'on fait un mélange d'acide sulfurique concentré et d'alcool absolu, la moitié de l'acide à la température ordinaire, d'après Magnus, les deux tiers à une température plus élevée passent à l'état d'acide sulfovinique. Il se forme en même temps une combinaison correspondante d'acide étendu, qui dans le premier cas contient deux atomes d'eau, et trois atomes dans le second. Si l'on soumet ce mélange à la distillation, de l'alcool absolu passe d'abord; puis vers 127° il est accompagné de vapeurs d'éther, et il ne commence à se dégager de l'eau que lorsque le liquide a atteint la température de 160 à 170°, température à laquelle l'acide étendu qui s'y trouve entre en ébullition.

---

libre se trouve saturé de trois atomes d'eau. On sait que Berzélius pense que ces proportions sont les dernières qui constituent une véritable combinaison d'acide hydraté; on comprend facilement d'après cela pourquoi les acides végétaux qui ont peu d'affinité pour l'eau, ne peuvent produire des éthers qu'en présence de l'acide sulfurique.

Si en employant de l'alcool moins concentré, il se forme un acide étendu de quatre atomes d'eau, comme un pareil acide bout déjà à 136 ou 140°, les mêmes phénomènes se reproduiront; mais l'éther qui se dégagera sera accompagné de vapeurs d'eau à une température plus basse.

Enfin, si le mélange a été fait dans des conditions telles que l'acide libre qui s'y trouve soit étendu à cinq atomes d'eau, de l'alcool plus concentré que celui employé passera d'abord à la distillation, parce que l'acide s'empare à froid de toute l'eau qui l'environne, ainsi que le prouve une expérience de Misterlitch. Mais comme l'acide commence à se concentrer vers 118°; l'alcool qui distillera à cette température se rapprochera de l'état de dilution où il se trouvait avant d'entrer dans le mélange. Enfin lorsqu'on arrivera à 127° l'éther commencera à se former, et en même temps l'acide sera en pleine ébullition et perdra assez d'eau pour que la densité du produit de la distillation représente celle de l'alcool dont on s'est servi.

Cependant dans les points du mélange où l'éther se forme, il n'y a point d'eau qui se dégage. L'acide mis à nu tend trop vivement à s'emparer de celle qui l'environne ou d'alcool. S'il en était autrement, l'éther repasserait à l'état d'alcool, tant il a d'affinité pour l'eau à

l'état naissant. C'est ce qui arrive aussi lorsqu'on distille de l'acide sulfovinique dilué comme l'a vu Hennell.

C'est ce dégagement simultané d'eau et d'éther qui a servi de fondement à la théorie de l'éthérification par contact. Quoique M. Misterlitch soit parti d'un principe vrai, en se refusant à admettre que la décomposition de l'alcool est un résultat direct de l'avidité de l'acide sulfurique pour l'eau, cependant ce n'est pas, ainsi que nous l'avons vu, par le simple contact de l'acide qu'a lieu la formation de l'éther. Si nous voulions un exemple d'une décomposition absolument semblable, nous ne le trouverions ni dans la fermentation alcoolique, ni dans l'acétification, ni dans la décomposition de l'urée en carbonate d'ammoniaque; mais bien dans l'action de la chaleur sur un produit inorganique, l'hydrochlorate d'alumine. Car là, la décomposition est aussi le résultat de la fixité de l'un des composans et de la volatilité de l'autre.

L'éthérification par la décomposition de l'acide sulfovinique explique parfaitement pourquoi des corps très-avides d'eau ne décomposent pas l'alcool; pourquoi, par exemple, l'action du chlorure de calcium ne conduit pas à un résultat que l'on peut obtenir avec le chlorure de zinc.

On conçoit facilement aussi, d'après cette

théorie, comment M. Sertuerner a pu trouver dans les résidus de l'éther des sels analogues à ceux que Magnus a obtenus par l'action de l'acide sulfurique anhydre sur l'alcool. Cet acide peut exister, en effet, sous cette forme dans le mélange, au moment où l'éther combiné avec lui se dégage.

En saturant avec de la chaux les résidus qui avaient servi à préparer l'huile douce d'après le procédé de Sérullas, j'ai obtenu un sel particulier, qui m'a paru être le sulféthérate de Magnus, et dans lequel étaient implantées çà et là quelques lames de sulfovinate.

Reprenons le mélange que nous avons laissé bouillant à 127°. Si nous y ajoutons successivement, ainsi que l'a fait le premier M. Boullay père, des proportions d'alcool suffisantes pour remplacer celui qui s'échappe à chaque instant, nous pourrons obtenir des quantités plus considérables d'éther; car l'acide sulfovinique pourra alors se reproduire et se décomposer pour ainsi dire indéfiniment.

Si nous abandonnons au contraire le mélange à lui-même, son point d'ébullition s'élève rapidement; à une certaine température, de nouvelles affinités se manifestent; ce n'est plus la base qui s'échappe, c'est le sel neutre qui distille, en abandonnant la proportion d'acide qui le constituait bisel. On peut atteindre directe-

ment ce résultat à l'aide d'un mélange de deux parties et demie d'acide contre une d'alcool.

Enfin, lorsqu'on arrive à la température que produisent immédiatement quatre parties d'acide et une d'alcool, l'équilibre est rompu encore une fois : il y a une opposition telle entre l'acide hydraté qui tend à se produire et la volatilité de l'hydrogène carboné, que ce dernier se dégage avec rapidité, d'abord à l'état liquide, bientôt après à l'état de gaz.

La masse agit donc plus puissamment par la température à laquelle elle bout, que par les affinités qu'elle exerce. Cette influence de la température se manifeste même dans la distillation du sulfovinate de chaux cristallisé. Lorsqu'on chauffe au bain de sable, on n'obtient que de l'éther; si on expose le sel à un coup de feu brusque et élevé, on obtient une petite quantité d'éther sulfatique et fort peu d'éther.

Ainsi donc nous pouvons dire d'une manière générale que sous l'influence des acides, l'alcool perd la moitié de son eau ; que le composé ainsi formé, l'éther se combine avec eux pour produire des sels neutres ou des sels acides, et enfin, que ces derniers pouvant laisser échapper leur base à une certaine température, cette base se dégage à l'état de liberté.

FIN.

SYNTHESES

PHARMACEUTICÆ ET CHIMICÆ

A PROFESSORIBUS

TUM FACULTATIS MEDICÆ

TUM SCHOLÆ PHARMACEUTICÆ DESIGNATÆ

ET PUBLICÈ EXPONENDÆ.

ÆTHER SULFURICUS.

R. Alcoolis (26-36 B^{e})
Acidi sulfurici (66°) } ãa 5,000

Excipiatur primum alcool retorta vitrea, in quam superius pateat os tubulatum; per hoc infundatur acidum, et agitando permisceatur alcooli. Tum retorta arenæ imponatur calenti; rostrumque ipsius producatur addito tubo vitreo, longo, cui aptetur, juncturis probe consertis, vas sphæricum, amplum, cujus ima pars aquæ immergatur perpetuò frigidæ; ex hoc autem, per ostium tubulatum, infra liquori stillanti, pateat exitus in excipula, aut lagunculas, progrediente distillatione commutanda. Ori autem retortæ tubulato inserendum est infundibulum duplici instructum epistomio, infundibulique os inferius non procul absit a retortæ fundo.

His ita dispositis, ignem arenæ submittito, quo citius in retortâ bulliant mixti liquores. Liquor in excipula stillabit.

Hac arte confectus, æther purior evadet si aliquantulum potassæ liquidæ ipsi agitando commiscueris, et deinde balnei maris calore distillare curaveris.

ÆTHER ACETICUS.

R. Alcoolis (30-40 B^{e}) 3,000
Acidi acetici (10°) 2,000
Acidi sulfurici (66°) 0,625

Immittantur primo in retortam vitream alcool unaque acidum aceticum.

Addatur postremo acidum sulfuricum, motaque retorta, omnia intime commisceantur : excipulum deinde aptetur retortæ, interposito tubo in ventrem ampliato. Tum, igne sensim aucto, distillent donec transierint in excipulum liquoris stillatitii 4,000.

Huic liquori modica quantitas subcarbonatis potassæ agitando commisceatur, quiescat, ut subsidat subcarbonas, transfundatur liquor, distilletque denuo ut purioris ætheris excipiatur qnantitas æquans 3,000.

ACIDUM ACETICUM PURUM, VULGO ACETUM RADICALE.

R. Acetatis cupri in pulverem redacti et exsiccati, quantum opus est.

Ex retorta fictili in excipula distillet, igne sensim aucto, donec exhaustus sit acetas.

Liquorem sæpe tantillum viridem arenæ balneo, ut artis est distillando puriorem habebis.

ACIDUM BENZOICUM PER SUBLIMATIONEM, OLIM FLORES BENZOINI.

R. Benzoes optimæ in pulverem tritæ non tenuissimum, quantum opus erit.

Habeantur cymbia duo fictilia, quorum unum inversum alteri imponatur. Benzoe impleatur inferius, superiusque ipsi aptetur. In superius autem cymbium aeri, cum lubebit, identidem pateat exitus.

His ita coaptatis, igne supposito, modico calore in superius cymbium acidum benzoicum concrescet in flores albissimos, singulis horis colligendos. Ubi autem flavescent cessandum est.

MURIAS AURI (*chloruretum auri*).

R. Auri purissimi in laminas cxiles complanati, et in frustula dissecti 100

Conjiciatur in phialam aut matratium minimæ amplitudinis. Affundantur deinde acidi nitro-muriatici constantis ex acidi nitrici (32° parte unâ et acidi muriatici

(22°) partibus duabus. 300

Phiala imponatur arenæ modice calenti, ibique perstet, donec dissolutum omnino sit aurum. Tum liquor excipiatur patella vitrea aut porcellanea, vaporetque ad siccitatem, sed lenissimo calore, ne aurum liberetur acido, et in metallum vertatur.

VINUM DE OPIO COMPOSITUM,

SEU LAUDANUM LIQUIDUM SYDENHAM.

R. Opii selecti et in talcolas secti uncias duas vel. . . 64

Croci sativi unciam unam, vel. 32

Cinnamomi drachmam unam. vel. 4

Pulveris caryophyllorum aromaticorum drachmam unam, vel 4

Conjice in matratium, et super affunde vini Hispani Malacensis optimi libram unam, vel. 500

Macerentur leni calore per quindecim dies, identidem agitando.

Cola cum forti expressione et per chartam trajice.

EXTRACTUM KINÆKINÆ MOLLE E DECOCTO CORTICE PARATUM. (*Cinchona Condaminea.*)

R. Corticis kinækinæ crassius contriti libras duas, vel 1,000

Aquæ communis libras duodecim, vel 6,000

Bulliant leniter per quadrantem horæ; dein cola Decocti quod residuum est bulliat per quadrantem horæ,

In aquæ communis libras octo, vel. 4,000

Liquor colatus et priori mixtus trajiciat per pannum, et sic repurgatus indesinenter agitando vaporet, leni igne donec in extractum consistat.

SYRUPUS BALSAMICUS DE TOLU.

R. Balsami tolutani electi et triti libram semis, vel . . 250

Aquæ communis libras duas, vel 1,000

Digerantur balneo maris per duodecim horas in vase clauso, identidem agitando.

Liquori elutriato, et per chartam trajecto, adde sacchari albissimi duplum.

Et fiat syrupus, vase clauso.

ALCOOLATUM DE CITREIS COMPOSITUM.

DICTUM AQUA COLONIENSIS.

R. Oleorum volatilium.

De corticibus varietatum citrei

quas dixêre Bergamotte	100
Citron.	100
Cedra.	100
De rosmarino.	50
Floribus aurantii.	50
Lavendulæ.	50
Cimamomo.	25
Summa oleorum.	475

Solvantur in

Alcoolis 26 — 36 Bé.	12,000
Alcoolati de melissa compositi.	1,500
Alcoolati de rosmarino.	1,000
Summa alcoolis.	14,500

Misceantur intimè, digerantur per dies decem; distillent balneo maris, ut quinta pars supersit; quod stillaverit in excipulâ erit aqua Coloniensis.

PASTILLI DE MENTHA PIPERITA.

R. Sacchari albissimi uncias duas, vel. 64

Aquæ menthæ flagrantissimè uncias duas, vel. . . . 64

Coque secundum artem ad electuarii mollioris densitatem. Interea;

R. Sacchari albissimi in pulverem crassiorem contriti, excluso per cribrum pollinarium quod in pulvere subtisius est, uncias quatuor, vel. 128

Olei volatilis de mentha piperita drachmem semis, vel . 2

Ex quibus accuratissimè mixtis, fiat elæo saccharum, quod saccharo priùs decocto, adhuc calenti, spatula argentea diligenter admisceantur; illicò tunc liquida materies suprà nitidum marmor guttatim effundetur. Refrigeratæ guttulæ, super incerniculum disponantur, et sub remisso caloris gradu, per aliquot horas siccari pergant.